

POWERED BY Dialog

---

**SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL****Publication Number:** 62-105134 (JP 62105134 A) , May 15, 1987**Inventors:**

- NAGASHIMA TOSHIHARU
- JIN KUNIO
- MURAKAMI TAKESHI
- HANIYU TAKESHI

**Applicants**

- KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application Number:** 60-245810 (JP 85245810) , October 31, 1985**International Class (IPC Edition 4):**

- G03C-001/06

**JAPIO Class:**

- 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS--- Photography & Cinematography)

**JAPIO Keywords:**

- R002 (LASERS)
- R003 (ELECTRON BEAM)
- R004 (PLASMA)
- R042 (CHEMISTRY--- Hydrophilic Plastics)
- R115 (X-RAY APPLICATIONS)
- R116 (ELECTRONIC MATERIALS--- Light Emitting Diodes, LED)

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a material having excellent contrast and running characteristic of sensitivity by having a layer containing a specific tetrazolium compound in one layer and a backing layer containing a specific benzotriazole compound on the other side of the base.

**CONSTITUTION:** This photosensitive material has at least a photosensitive silver halide emulsion layer on one side of the base, contains the compound expressed by formula I in at least one of photograph constituting layers on the side having said emulsion layer and has the backing layer containing the compound expressed by formula II on the other side of the base. In formulas, R(sup 1), R(sup 3) denote a hydrogen atom or group of which the sigma value .sigma.p of Hammett exhibits a negative value, X(sup -) denotes an anion. Y(sub 1) and Y(sub 2) denote a hydrogen atom or mercapto group, R(sub 1) denotes a substituted or unsubstituted alkyl group, sulfo group, etc., A denotes a nitrogen atom, carbon atom, or oxygen atom, B denotes a nitrogen atom or carbon atom. The tetrazolium compound expressed by formula I is preferably used in an about 10mg-about 2g range per 1mol silver halide. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: P, Section No. 626, Vol. 11,

No. 313, Pg. 127, October 13, 1987 )

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 2188234

⑤ Int. Cl.

G 03 C 1/06

識別記号

庁内整理番号

A-8205-2H

④ 公開 昭和62年(1987)5月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

④ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

② 特 願 昭60-245810

② 出 願 昭60(1985)10月31日

|         |            |     |                   |              |
|---------|------------|-----|-------------------|--------------|
| ⑦ 発 明 者 | 永 島        | 利 晴 | 日野市さくら町1番地        | 小西六写真工業株式会社内 |
| ⑦ 発 明 者 | 神          | 国 夫 | 日野市さくら町1番地        | 小西六写真工業株式会社内 |
| ⑦ 発 明 者 | 村          | 上 健 | 日野市さくら町1番地        | 小西六写真工業株式会社内 |
| ⑦ 発 明 者 | 羽          | 生 武 | 日野市さくら町1番地        | 小西六写真工業株式会社内 |
| ⑦ 出 願 人 | 小西六写真工業株式会 |     | 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |              |
|         | 社          |     |                   |              |

## 明 細 書

## 一般式(Ⅱ)

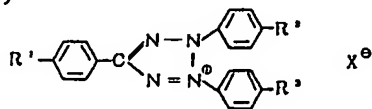
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

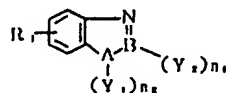
## 2. 特許請求の範囲

支持体の一方の側に少なくとも感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層を有する側の写真構成層の少なくとも一層中に下記一般式(Ⅰ)で表わされる化合物を含有し、かつ支持体の他方の側に下記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物を含有するバックイン層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 一般式(Ⅰ)



[式中、R'、R'、R'は水素原子若しくはハメットのシグマ値( $\sigma_p$ )が負の値を示す基を表し、X<sup>⊖</sup>はアニオンを表す。]



[式中、Y、およびY、は水素原子またはメルカプト基を表わし、R、は、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはアルコキシ基、または水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基またはスルホ基を表わす。

また、Aは窒素原子、炭素原子または酸素原子を表わし、Bは窒素原子または炭素原子を表わす。Aが炭素原子を表わすときはn、は2であり、Aが窒素原子を表わすときはn、は1でありAが酸素原子を表わすときはn、は0である。

また、Bが炭素原子を表わすときはn、は1であり、Bが窒素原子を表わすときはn、は0である。]

以下空白

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に現像ランニング安定性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料の製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

写真用製版過程には、連続階調の原稿を網点画像に変換する工程すなわち連続階調の濃度変化を該濃度に比例する面積を有する網点の集合体に変換する工程および該工程で得られた網点画像をより鮮鋭度の良好な網点画像に変換する工程、すなわち返し工程などが含まれている。

これらの工程に使用される感光材料は、良好な網点品質を得る必要から高いコントラストを有することが不可欠とされている。

このような特性を得る方法として、従来から比較的微粒子で粒子径分布が狭く、かつ塩化銀含有率の高い塩化銀乳剤よりなる感光材料を亜硫酸イオン濃度が非常に小さいアルカリハイドロキノン現像液で処理する方法、所謂リス現像法が知ら

れている。

しかし、この方法を用いると現像液中の亜硫酸イオン濃度が小さいため保恒性が極めて悪く、かつハイドロキノン単体主薬を用いるために現像速度が速く迅速処理ができないという欠点を有していた。

従って、保恒性が良好で迅速処理可能な超加成性現像主薬を含有し、比較的高濃度の亜硫酸塩を含有する所謂PQ型あるいはMQ型の現像液による処理によって高いコントラストが得られる新規な感光材料の開発が望まれている。

この新規な感光材料に関するもの1つとして、テトラゾリウム化合物を支持体上のハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層中に含有させ、これを超加成性現像液で処理する技術が、例えば特開昭52-18317号、同53-17719号および同53-17720号公報に開示されている。

これらのテトラゾリウム化合物を含有する感光材料を超加成性現像液で処理し、高いコントラストを有する銀画像を得る方法は従来技術に対して極めて画期的技術とすることができる。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

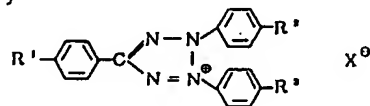
しかしながら、上記の如き技術においては、テトラゾリウム化合物を含有させた感光材料を自動現像機で処理を続けていくと感度の上昇やコントラストの低下を生じ、いわゆるランニング安定性に欠けているという欠点をもっていた。

本発明の目的は、硬調で、しかも現像処理を継続した場合のコントラストおよび感度の劣化が改善されたランニング特性の優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

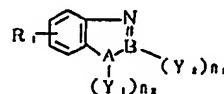
本発明者らは、前記課題に対し、種々検討を重ねた結果、支持体の一方の側に少なくとも感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層を有する写真構成層の少なくとも一層中に下記一般式(Ⅰ)で表わされる化合物を含有し、かつ支持体の他方の側に下記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物を含有するバッキング層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により前記目的を達成し得ることを見出だした。

## 一般式(Ⅰ)



〔式中、R¹、R²、R³は水素原子若しくはハメットのシグマ値(σ<sub>p</sub>)が負の値を示す基を表し、X⁰はアニオンを表す。〕

## 一般式(Ⅱ)



〔式中、Y₁およびY₂は水素原子またはメルカプト基を表わし、R₁は、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルケニル基、アリール基もしくはアルコキシ基、または水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプ

ト基またはスルホ基を被わす。

また、Aは窒素原子、炭素原子または酸素原子を被わし、Bは窒素原子または炭素原子を被わす。Aが炭素原子を被わすときは $n_1$ は2であり、Aが窒素原子を被わすときは $n_1$ は1でありAが酸素原子を被わすときは $n_1$ は0である。

また、Bが炭素原子を被わすときは $n_1$ は1であり、Bが窒素原子を被わすときは $n_1$ は0である。)

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明において、一般式(1)で示されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は水素原子もしくは電子吸引性度を示すハメットのシグマ値( $\sigma p$ )が負のもの、すなわち電子供与性基であることが必要である。

フェニル置換におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル オブ メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)第20巻、304頁、1977年、記載のC.ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることができ、負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基( $\sigma p =$

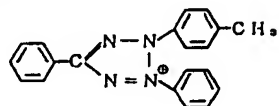
-0.17、以下いづれも $\sigma p$ 値)、エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、 $n$ -プロピル基(-0.13)、 $iso$ -プロピル基(-0.15)、シクロブチル基(-0.15)、 $n$ -ブチル基(-0.16)、 $iso$ -ブチル基(-0.20)、 $n$ -ペンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロキシル基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エトキシ基(-0.24)、プロポキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-0.34)等が挙げられ、これらはいずれも本発明の一般式(1)の化合物の置換基として有用である。

以下本発明に用いられる一般式(1)で表わされる化合物の具体例を挙げるが、本発明の化合物は、これに限定されるものではない。

以下余白

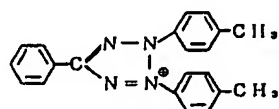
#### (例示化合物)

I-1



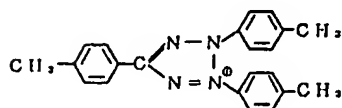
$Cl^{\ominus}$

I-2



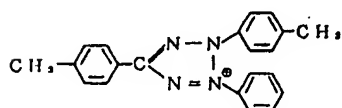
$Cl^{\ominus}$

I-3



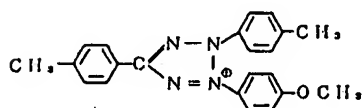
$Cl^{\ominus}$

I-4



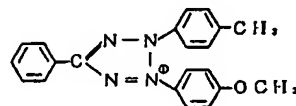
$Cl^{\ominus}$

I-5



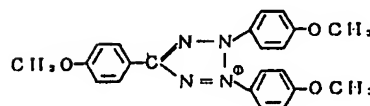
$Cl^{\ominus}$

I-6



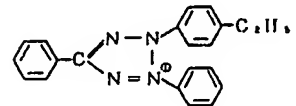
$Cl^{\ominus}$

I-7



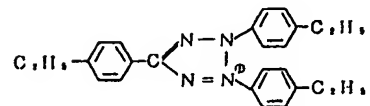
$Cl^{\ominus}$

I-8



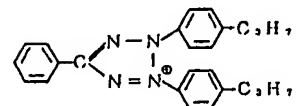
$Cl^{\ominus}$

I-9

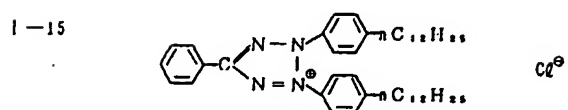
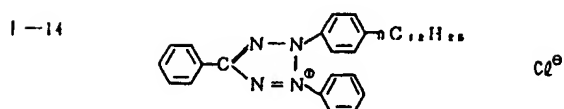
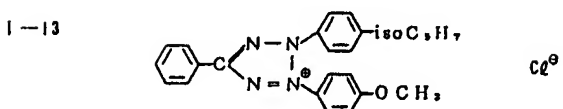
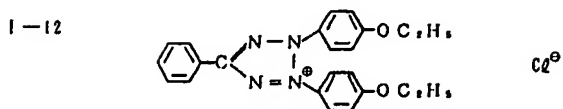
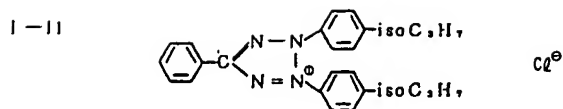


$Cl^{\ominus}$

I-10



$Cl^{\ominus}$



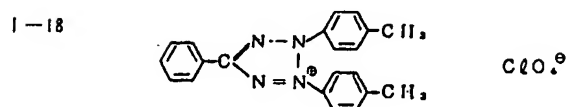
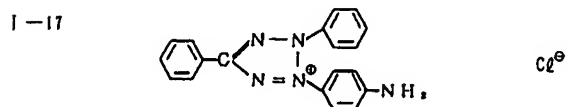
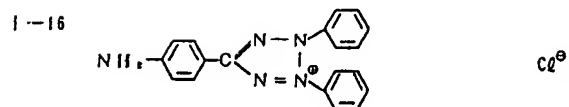
い。

本発明に使用するテトラゾリウム化合物は、単独で用いることにより好ましい特性を得ることができるが、複数をいかなる比率で組み合わせても好ましい特性を劣化させることはない。

本発明の好ましい一つの実施態様として、本発明に係わるテトラゾリウム化合物をハロゲン化銀乳剤層中に添加することが挙げられる。また本発明の別の好ましい実施態様においては、ハロゲン化銀乳剤層に直接隣接する親水性コロイド層、または中間層を介して隣接する親水性コロイド層に添加される。

また別の態様としては、本発明に係わるテトラゾリウム化合物を適当な有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類やエーテル類、エステル類等に溶解してオーバーコート法等によりハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層側の最外層になる部分に直接塗布してハロゲン化銀写真感光材料に含有せしめてもよい。

次に前記一般式(II)で表わされる化合物の代表



本発明に用いられるテトラゾリウム化合物は、例えばケミカル・レビュー(Chemical Reviews)第55巻、第335~483頁に記載の方法に従って容易に合成することができる。

本発明のテトラゾリウム化合物は、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に含有されるハロゲン化銀1モル当り約1mg以上約10gまで、好ましくは約10mg以上約2gの範囲で用いられるのが好まし

い。具体的例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

(例示化合物)

- (II-1) ベンゾトリアゾール
- (II-2) 5-メチルベンゾトリアゾール
- (II-3) 5-クロルベンゾトリアゾール
- (II-4) 5-ニトロベンゾトリアゾール
- (II-5) 5-エチルベンゾトリアゾール
- (II-6) ヒドロキシカルボニルベンゾトリアゾール
- (II-7) 5-ヒドロキシベンゾトリアゾール
- (II-8) 5-アミノベンゾトリアゾール
- (II-9) 5-スルホンベンゾトリアゾール
- (II-10) 5-シアノベンゾトリアゾール
- (II-11) 5-メトキシベンゾトリアゾール
- (II-12) 5-エトキシベンゾトリアゾール
- (II-13) 5-メルカプトベンゾトリアゾール
- (II-14) ベンズイミダゾール
- (II-15) 5-スルホベンズイミダゾール
- (II-16) 5-メトキシベンズイミダゾール

- (II-17) 5-クロロベンズイミダゾール
- (II-18) 5-ニトロインダゾール
- (II-19) 6-ニトロインダゾール
- (II-20) 5-スルホインダゾール
- (II-21) ベンズオキサゾール
- (II-22) 2-メルカプト-5-スルホベンズイミダゾール
- (II-23) 2-メルカプトベンズオキサゾール

本発明に用いられる前記一般式(II)の化合物の使用量は、支持体で区分された逆面上のハロゲン化銀使用量、前記一般式(I)の化合物量、パッキング層の塗設方法等によって左右され、一概には言えず、適時、適当量使用するのが好ましいが、一般的には、ハロゲン化銀感光材料1 $\mu$ 当たり0.1 $\mu$ g~1 $\mu$ gが好ましく、1 $\mu$ g~100 $\mu$ gの範囲が特に好ましい。

本発明におけるパッキング層とは支持体のハロゲン化銀乳剤層を塗設した面とは逆面上に塗設された層の総称であり、逆面上の下引き層も包含する。

また、該下引き層は通常、表面を化学的ないし物理的に処理することができる。該処理としては薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理などの表面活性化処理が挙げられる。

前記の一般式(II)の化合物をパッキング層に添加する方法としては、水溶液の形で添加させる方法の他に例えば米国特許第3,440,049号に記載された方法、すなわちアルカリ溶液に溶かして親水性コロイド懸濁液に加える方法、または米国特許第3,676,137号に記載のある高沸点有機溶媒に溶かしてから上記親水性コロイド液中に分散させる方法、さらには水溶性有機溶媒、例えばメタノール、アセトン、ジメチルホルムアルデヒド、エチレングリコール、ジオキサン等に溶かして親水性コロイド懸濁液に添加する方法等を用いることができる。

本発明におけるパッキング層は1層でも、2層以上であってもよく、本発明の一般式(II)の化

本発明の一般式(II)の化合物は、パッキング層の少なくとも1層に含有されればよいが、その効果はパッキング層に含有せしめた時にのみ特異的に得られるものであり、逆面上にある乳剤層、あるいはその他の層に添加しても本発明の効果を得ることができない。

前記下引き層とは、疎水性の支持体上に親水性層を塗設する為にあらかじめ支持体上に単層あるいは複数層を支持体に塗設した層を意味し、いかなる種類の下引き層であってもよい。その例としては特開昭49-3972号公報等記載のポリヒドロキシベンゼン類を含む有機溶剤系での下引き加工層、特開昭49-11118号、同52-104913号、同59-19941号、同59-19940号、同59-18945号、同51-112326号、同51-117617号、同51-58469号、同51-114120号、同51-121323号、同51-123139号、同51-114121号、同52-139320号、同52-65422号、同52-109923号、同52-119919号、同55-65949号、同57-128332号、同59-19941号各公報等に記載の水系ラテックス下引き加工層が挙げられる。

化合物はこれらのパッキング層の内の少なくとも1層に含有されなければならない。該パッキング層は一般的なハレーション防止層、あるいはフィルター層として用いることができる。

パッキング層をハレーション防止層、フィルター層として用いる場合使用するフィルター染料、あるいはハレーション防止その他種々の目的で用いられる染料には、トリアリル染料、オキサノール染料、ヘミオキサノール染料、メロシアン染料、シアニン染料、スチリル染料、アゾ染料が含まれる。なかでもオキサノール染料、ヘミオキサノール染料およびメロシアン染料が有用である。用い得る染料の具体例は西独特許第616,007号、英国特許第584,609号、同1,177,429号、特公昭26-7777号、同39-22069号、同54-38129号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同49-129537号、同50-28827号、同52-108115号、同57-185038号、同59-24845号、米国特許第1,878,961号、同1,884,035号、同1,912,797号、同2,098,891号、同2,150,695号、同2,274,782号、同2,

298,731号、同2,409,612号、同2,461,484号、同2,527,583号、同2,533,472号、同2,865,752号、同2,956,879号、同3,094,418号、同3,125,448号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,260,601号、同3,282,699号、同3,409,433号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同3,865,817号、同4,070,352号、同4,071,312号、P B レポート 74175号、フォトグラフィック アブストラクト (Photo.abstr.) 1 28('21) 等に記載されたものである。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料に用いられる支持体には、 $\alpha$ -オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重)等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリアミド等の半合成または合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可撓性支持体、金属などが含まれる。

同3,312,553号、英国特許第861,414号、同1,033,189号、同1,005,784号各明細書、特公昭42-26845号公報などに記載されている。

蛋白質としては、アルブミン、カゼイン、セルロース誘導体としてはヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースの硫酸エステル、または糖誘導体としてはアルギン酸ソーダ、でん粉誘導体が好ましい。

前記ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマーとしてはゼラチンにアクリル酸、メタアクリル酸それらのエステル、アミドなどの誘導体、アクリロニトリル、スチレンなどの如きビニル系モノマーの単一(ホモ)または共重合体をグラフトさせたものを用いることができる。ことに、ゼラチンとある程度可溶性のあるポリマー例えばアクリル酸、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ヒドロキシアルキルメタアクリレート等の重合体とのグラフトポリマーが好ましい。これらの例は、米国特許第2,763,625号、同2,831,767号、同2,956,884号などに記載されている。

本発明に用いるバインダーとしてはゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか酸処理ゼラチン、ピュレチン オブ ソサエティー オブ ジャパン (Bull.Soc.Sci.Photos.Japan) No.16, 30頁(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、またゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレオンキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。その具体例は米国特許第2,614,928号、同3,132,945号、同3,186,846号、

代液的な合成親水性高分子物質は、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分のアセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体等であり、例えば西独特許出願(OLS)2,312,708号、米国特許第3,620,751号、同3,879,205号各明細書、特公昭43-7561号公報に記載のものである。

次に、本発明の感光材料に用いられるハロゲン化銀について述べる。

ハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いる事ができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法およびアンモニア法のいずれで得られたものでよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は

同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合液内のpH、PAGをコントロールしつつ逐次同時に添加する事により、生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、その製造時に、必要に応じてハロゲン化銀溶液を用いて、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ、粒子の形状、粒子サイズ分布および粒子の成長速度をコントロールすることができる。

ハロゲン化銀溶液としては、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素、4置換チオ尿素等のチオ尿素誘導体、イミダゾール誘導体を挙げることができる。チオエーテルに関しては、米国特許第3,27

arch Disclosure)17543号記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、(100)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。また、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子サイ

1,157号、同3,790,387号、同3,574,628号等を参考にすることができる。

溶剤の使用量は、溶剤がアンモニア以外の場合は反応溶液 $10^{-2}$ ~1.0重量%、特に $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$ 重量%が好ましい。アンモニアの場合は任意に選ぶ事ができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程および/または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(を含む錯塩)、ロジウム塩(を含む錯塩)および鉄塩(を含む錯塩)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部におよび/または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元剤雰囲気におくことにより、粒子内部および/または粒子表面に還元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ ディスクロジャー(Reso

arch Disclosure)17543号記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤と称する。ここでいう単分散乳剤とは、粒径の分布の標準偏差を平均粒径で割ったときに、その値が0.20以下のものをいう。ここで粒径は球状のハロゲン化銀の場合はその直径を、球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を示す。)を単独又は数種類混合してもよい。また、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴

金銀増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、例えば英国特許第618,061号、同1,315,755号、同1,396,696号、特公昭44-15748号、米国特許第1,574,944号、同1,623,499号、同1,673,522号、同2,278,947号、同2,399,083号、同2,410,689号、同2,419,974号、同2,448,060号、同2,487,850号、同2,518,698号、同2,521,926号、同2,642,361号、同2,694,637号、同2,728,668号、同2,739,060号、同2,743,182号、同2,743,183号、同2,983,609号、同2,983,610号、同3,021,215号、同3,026,203号、同3,297,446号、同3,297,447号、同3,361,564号、同3,411,914号、同3,554,757号、同3,565,631号、同3,565,633号、同3,591,385号、同3,656,955号、同3,761,267号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,891,446号、同3,901,714号、同3,904,415号、同3,930,867号、同3,984,249号、同4,054,457号、同4,067,740号、リサーチ ディスクローチャー (Research Disclosure) 12008号、同13452号、同13654号、ザ セオ

これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用出来る。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核およびこれらの核に新環式炭化水素環が融合した核：およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などである。これらの核は炭素原子上で置換されても良い。

メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用す

リー オブ ザ フォトグラフィック プロセス (T. H. James 著, The Theory of the Photographic Process, 4th. Ed. Macmillan, 1977) pp67~76等に記載の化学増感剤や増感方法を用いて増感することが好ましい。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所要の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサノール色素が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアン色素、および複合メロシアン色素である。こ

ることが出来る。

青感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば西独特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号等に記載されたものを挙げる事ができる。また緑感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許1,939,201号、同2,072,908号、同2,739,149号、同2,945,763号、英国特許505,979号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げる事ができる。さらに、赤感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許2,269,234号、同2,270,378号、同2,442,710号、同2,454,629号、同2,776,280号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアン色素または複合シアニン色素をその

代液的なものとして挙げることができる。

さらにまた米国特許2,213,995号、同2,493,748号、同2,519,001号、西独特許929,080号等に記載されている如きシアニン色素または複合シアニン色素を緑感光性ハロゲン化銀乳剤または赤感光性ハロゲン乳剤に有利に用いることができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよい。増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は、特公昭43-4932号、同43-4933号、同43-4936号、同44-32753号、同45-25831号、同45-26474号、同46-11627号、同46-18107号、同47-8741号、同47-11114号、同47-25379号、同47-37443号、同48-28293号、同48-38406号、同48-38407号、同48-38408号、同48-41203号、同48-41204号、同49-6207号、同50-40662号、同51-2375号、同54-34535号、同55-1569号、特開昭50-33220号、同50-33828号、同50-38526号、同51-107127号、同51-115820号、同51-135528号、同51-151527号、同52-23931号、同52-51932号、同52-10

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つことを目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、および／または化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

カブリ防止剤、安定剤としては、米国特許第2,713,541号、同2,743,180号、同2,743,181号に記載されたペンタザインデン類、米国特許第2,716,062号、同2,444,607号、同2,444,605号、同2,756,147号、同2,835,581号、同2,852,375号、リサーチ ディスクロージャー (Research Disclosure) 14851号に記載されたテトラザインデン類、米国特許第2,772,164号に記載されたトリアザインデン類、および特開昭57-211142号に記載されたポリマー化アザインデン類等のアザインデン類；米国特許第2,131,038号、同3,342,596号、同3,954,478号に記載されたチアゾリウム塩、米国特許第3,148,067号に記載されたピリリウム塩、および

4916号、同52-104917号、同52-109925号、52-110618号、同54-80118号、同56-25728号、同57-1483号、同58-10753号、同58-91445号、同58-153926号、同59-114533号、同59-116645号、同59-116647号、米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,506,443号、同3,578,447号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号各公報に記載されている。

増感色素とともに用いられる、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって強色増感を示す物質としては、例えば芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物(例えば、米国特許3,473,510号に記載のもの)、カドミウム塩、アザインデン化合物、含窒素異環基で置換されたアミノスチルベン化合物(例えば、米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの)などがある。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組み合わせは特に有用である。

特公昭50-40665号に記載されたホスホニウム塩等の4級オニウム塩類；米国特許第2,403,927号、同3,266,897号、同3,708,303号、特開昭55-135835号、同59-71047号に記載されたメルカプトテトラゾール類、メルカプトトリアゾール類、メルカプトジアゾール類、米国特許第2,824,001号に記載されたメルカプトチアゾール類、米国特許第3,937,987号に記載されたメルカプトベンズチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、米国特許第2,843,491号に記載されたメルカプトオキサジアゾール類、米国特許第3,364,028号に記載されたメルカプトチアジアゾール類等のメルカプト置換ヘテロ環化合物類；米国特許第3,236,652号、特公昭43-10256号に記載されたカテコール類、特公昭56-44413号に記載されたレゾルシン類、および特公昭43-4133号に記載された没食子酸エステル等のポリヒドロキシベンゼン類；西独特許第1,189,380号に記載されたテトラゾール類、米国特許第3,157,509号に記載されたトリアゾール類、米国特許第2,704,721号に記載されたベンズトリ

アゾール類、米国特許第3,287,135号に記載されたウラゾール類、米国特許第3,106,467号に記載されたピラゾール類、米国特許第2,271,229号に記載されたインダゾール類、および特開昭59-90844号に記載されたポリマー化ベンゾトリアゾール類等のアゾール類や米国特許第3,161,515号に記載されたピリミジン類、米国特許第2,751,297号に記載された3-ピラゾリドン類、および米国特許第3,021,213号に記載されたポリマー化ピロリドン即ちポリビニルピロリドン類等のヘテロ環化合物類：特開昭54-130929号、同59-137945号、同59-140445号、英国特許第1,356,142号、米国特許第3,575,699号、同3,649,267号等に記載された各種の抑制剤ブレイカー；米国特許第3,047,393号に記載されたスルフィン酸、スルホン酸誘導体；米国特許第2,566,263号、同2,839,405号、同2,488,709号、同2,728,663号に記載された無機塩類等がある。

さらに本発明に用いられる全ての親水性コロイド類には必要に応じて各種写真用添加剤、例えば

(例えば、PBレポート、19,921、米国特許第2,950,197号、同2,964,404号、同2,983,611号、同3,271,175号の各明細書、特公昭46-40898号、特開昭50-91315号の各公報に記載のもの)、イソオキサゾール系(例えば、米国特許第331,609号明細書に記載のもの)、エポキシ系(例えば、米国特許第3,047,394号、西独特許第1,085,663号、英国特許第1,033,518号の各明細書、特公昭48-35495号公報に記載のもの)、ビニールスルホン系(例えばPBレポート19,920、西独特許第1,100,942号、同2,337,412号、同2,545,722号、同2,635,518号、同2,742,308号、同2,749,260号、英国特許第1,251,091号、特開昭45-54236号、同48-110996号、米国特許第3,539,644号、同第3,490,911号の各明細書に記載のもの)、アクリロイル系(例えば、特開昭48-27949号、米国特許第3,640,720号の各明細書に記載のもの)、カルボジイミド系(例えば、米国特許第2,938,892号、同4,043,818号、同4,061,499号の各明細書、特公昭46-38715号公報、特開昭49-15095号、明細書に記載のもの)、トリアジン系(例えば、

ゼラチン可塑剤、硬膜剤、界面活性剤、画像安定剤、紫外線吸収剤、アンチステイン剤、pH調整剤、酸化防止剤、帯電防止剤、増粘剤、粒状性向上剤、染料、モルダント、増白剤、現像速度調整剤、マット剤等を本発明の効果が損なわれない範囲内で使用することができる。

上記各種添加剤のうち、本発明に特に好ましく使用できるものとしては、可塑剤としては、例えば特開昭48-63715号、英国特許第1,239,337号、米国特許第306,470号、同2,327,808号、同2,759,821号、同2,772,166号、同2,835,582号、同2,860,980号、同2,865,792号、同2,904,434号、同2,960,404号、同3,003,878号、同3,033,680号、同3,173,790号、同3,287,289号、同3,361,565号、同3,397,988号、同3,412,159号、同3,520,694号、同3,520,758号、同3,615,624号、同3,635,853号、同3,640,721号、同3,656,956号、同3,692,753号、同3,791,857号等の各明細書に記載のものを好ましく用いることができる。

硬膜剤としては、アルデヒド系、アジリジン系、西独特許第2,410,973号、同2,553,915号、米国特許第3,325,287号の各明細書、特開昭52-12722号公報に記載のもの)、高分子型(例えば、英国特許第822,061号、米国特許第3,623,878号、同3,396,029号、同3,226,234号の各明細書、特公昭47-18578号、同47-18579号、同47-48896号の各公報に記載のもの)、その他マレイミド系、アセチレン系、メタンスルホン酸エステル系、(N-メチロール系)の硬膜剤が単独または組み合わせて使用できる。有用な組み合わせ技術として、例えば西独特許第2,447,587号、同2,505,746号、同2,514,245号、米国特許第4,047,957号、同3,832,181号、同3,840,370号の各明細書、特開昭48-43319号、同50-63062号、同52-127329号、特公昭48-32364号の各公報に記載の組み合わせが挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン化合物(例えば、特開昭46-2784号、米国特許第3,215,530号、同3,698,907号に記載のもの)、ブタジエン化合物(例えば、米国特許第4,045,229号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば、米国特許第3,7

05,805号、同3,707,375号、特開昭52-49029号に記載のもの)を用いることができる。さらに、米国特許第3,499,762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカブラー(例えば、 $\alpha$ -ナフトール系のシアニン色素形成カブラー)や、紫外線吸収性のポリマー(例えば、特開昭58-111942号、同58-178351号、同58-181041号、同59-19945号、同59-23344号公報に記載のもの)などを用いることができる。これらの紫外線吸収剤は特定の剤に媒染されていてもよい。

フィルター染料、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で用いられる染料には、オキサノール染料、ヘミオキサノール染料、メロシアニン染料、シアニン染料、スチリル染料、アゾ染料が含まれる。なかでもオキサノール染料：ヘミオキサノール染料およびメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は西独特許第616,007号、英国特許第584,609号、同1,177,429号、特公昭26-7777号、同39-22069号、同54-38129号、特開昭48-85130号、同49-99820号、同49-11

ルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-アルキルタウリン類、スルホコキハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、磷酸エステル基等の酸性基を含むものが好ましい。

両性界面活性剤としては、例えばアミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類等が好ましい。

カチオン性界面活性剤としては、例えばアルキルアミン塩類、脂肪酸あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、および脂肪酸または複素環を含むホスホニウムまたはスルホニウム塩類等が好ましい。

4420号、同49-129537号、同50-28827号、同52-108115号、同57-185038号、米国特許第1,878,961号、同1,884,035号、同1,912,797号、同2,098,891号、同2,150,695号、同2,274,782号、同2,298,731号、同2,409,612号、同2,461,484号、同2,527,583号、同2,533,472号、同2,865,752号、同2,956,879号、同3,094,418号、同3,125,448号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,260,601号、同3,282,699号、同3,409,433号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同3,865,817号、同4,070,352号、同4,071,312号、P Bレポート74175号各明細書、フォトグラフィック アブストラクト(Photo. Abstr.) 1 28(21)等に記載されているものである。

蛍光増白剤としては、スチルベン系、トリアジン系、ピラゾリン系、クマリン系、アセチレン系の蛍光増白剤を好ましく用いることができる。

これらの化合物は水溶性のものでもよく、また不溶性のものを分散物の形で用いてもよい。

アニオン性界面活性剤としては、例えばアルキ

ルニオン性界面活性剤としては、例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類またはポリエチレングリコールアルキルアリアルエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類等が好ましい。

マット剤としては、英国特許第1,055,713号、米国特許第1,939,213号、同第2,221,873号、同2,268,662号、同2,332,037号、同2,376,005号、同2,391,181号、同2,701,245号、同2,992,101号、同3,079,257号、同3,262,782号、同3,516,832号、同3,539,344号、同3,591,379号、同3,754,924号、同3,

767,448号等に記載されている有機マツト剤、西独特許2,592,321号、英国特許第760,775号、同1,260,772号、米国特許第1,201,905号、同2,192,241号、同3,053,662号、同3,062,849号、3,257,206号、同3,322,555号、同3,353,958号、同3,370,951号、同3,411,907号、同3,437,484号、同3,523,022号、同3,615,554号、同3,635,714号、同3,769,020号、同4,021,245号、同4,029,504号等に記載されている無機マツト剤等を好ましく用いることができる。

帯電防止剤としては、英国特許第1,466,600号、リサーチ ディスクローチャー(Research Disclosure)15840号、同16258号、同16630号、米国特許第2,327,828号、同2,861,056号、同3,206,312号、同3,245,833号、同3,428,451号、同3,775,126号、同3,963,498号、同4,025,342号、同4,025,463号、同4,025,691号、同4,025,704号、等に記載の化合物を好ましく用いることができる。

さらに硬化を助長する調子コントロール剤として、ポリエチレンオキサイド誘導体、リン4級

塩化合物、あるいはヒドラジン化合物等を用いることもできる。

また、ポリマーラテックスをハロゲン化銀乳剤、パッキング層に含有させ、寸法安定性を向上させる技術も本発明の態様とともに用いることができる。これらの技術は、例えば特公昭93-4272号、同39-17702号、同43-13482号、米国特許第2,376,005号、同2,763,625号、2,772,166号、同2,852,386号、同2,853,457号、同3,397,988号等に記載されている。

本発明の感光材料は、該感光材料を構成する乳剤層が感度を有しているスペクトル領域の電磁波を用いて露光できる。光源としては自然光(日光)、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノナーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、各種レーザー光、発光ダイオード光、電子線、X線、 $\gamma$ 線、 $\alpha$ 線などによって励起された蛍光体から放出される光等、公知の光源のいずれをも用いることができる。

露光時間は通常カメラで用いられる1ミリ秒か

ら1秒の露光時間はもちろん、1マイクロ秒より短い露光、例えば陰極線管やキセノン閃光管を用いた100ナノ秒～1マイクロ秒の露光を用いることもでき、また1秒より長い露光を与えることも可能である。これらの露光は連続して行なわれても、間欠的に行なわれてもよい。

本発明は、印刷用、X-レイ用、一般ネガ用、一般リバーサル用、一般ポジ用、直接ポジ用等の各種感光材料に適用することができるが、極めて高いコントラストを要求される印刷用感光材料に適用した場合特に著しい効果がえられる。

本発明の感光材料の現像処理には、公知の方法による黑白、カラー、反転などの各種現像処理を用いることができるが、高コントラストを与える印刷用感光材料のための処理を行う場合特に有効である。

以下実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

以下余白

#### [実施例]

##### (基本乳剤液E-1の調製)

硝酸銀1モル当り $1.0 \times 10^{-4}$ モルのペンタブロモジウムカリウム塩、塩化ナトリウムおよび臭化カリウムを含有する水溶液と硝酸銀水溶液とをゼラチン水溶液中に攪拌しつつ、40℃、25分間で同時混合して平均粒径0.17 $\mu$ mの塩臭化銀乳剤粒子(銀1モル当り塩化銀98%を含有)を形成した。

この乳剤に安定剤として6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当り570mg加えた後、水洗、脱塩した。

これにハロゲン化銀1モル当り60mgの6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを加えた後、イオウ増感をした。イオウ増感後、安定剤として6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次いで水にてハロゲン化銀1モル当り1gに仕上げて基本乳剤液E-1を調製した。

(乳剤添加用ラテックス(L)の作成)

水40ℓに名糖産業製KMDS(デキストラン硫酸エステルナトリウム塩)を0.25kgおよび過硫酸アンモニウム0.05kg加えた液に液温81℃で攪拌しつつ窒素雰囲気下でn-ブチルアクリレート4.5kg、スチレン5.49kgおよびアクリル酸0.1kgの混合液を1時間かけて添加、その後過硫酸アンモニウムを0.005kg加え更に1.5時間攪拌後、冷却、更にアンモニア水にてpHを6に合せた。得られたラテックス液をWholam社製GF/Dフィルターでろ別し、水で50.5kgに仕上げ平均粒径約0.25μmの単分散な乳剤液添加用ラテックス液(L)を作成した。

前記基本乳剤液にE-1を3分割し、ハロゲン化銀乳剤液P-1, P-2, およびP-3を下記の様に調整した。

(乳剤液P-1の調製)

分割されたE-1液に下記化合物-Aを25g/AgXモルを加えた後、0.5規定水酸化ナトリウム液を用いてpHを6.5に調整、次いで例示化合物(I-2)をハロゲン化銀1モル当り $3.3 \times 10^{-3}$ モ

ル加え、更に、ハロゲン化銀1モル当りサポニン20%水溶液を14ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを $1.5 \times 10^{-3}$ モル/AgXモル、例示化合物(II-2)を $1.7 \times 10^{-3}$ モル/AgXモル、前記乳剤液添加用ラテックス液(L)を43ml/AgXモル、および増粘剤として、スチレン-マレイン酸共重合体水性ポリマーを1g/AgXモルを順次加えて、ハロゲン化銀1モル当り1.34ℓに仕上げ乳剤液P-1を調製した。

(乳剤液P-2の調製)

乳剤液P-1と同様であるが、例示化合物(I-2)および例示化合物(II-2)を添加せずに乳剤液P-2を調製した。

(乳剤液P-3の調製)

乳剤液P-1と同様であるが、例示化合物(II-2)を添加せずに乳剤液P-3を調製した。

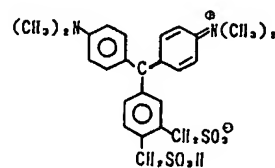
次いで乳剤保護膜液P, を下記の様にして調製した。

(乳剤保護膜液P, の調製)

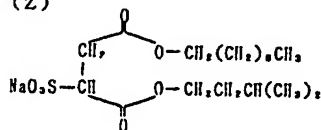
(バックング液B-1の調製)

ゼラチン36kgを水に膨潤し、加温して溶解後、下記化合物(C-1)を1.6kg、(C-2)を310g、(C-3)を1.9kg、前記化合物(N)を2.9kg、水溶液にして加え、次にサポニンの20%水溶液を11ℓ、下記一般式のラテックス液(固形分20% W/W)(II)を25ℓ加え更に、メタノール溶液として、下記化合物(C-4)を63g、および例示化合物(II-18)を270g加えた。この液に増粘剤として、スチレン-マレイン酸共重合体水溶性ポリマーを800g加え粘度調整、更にクエン酸水溶液を用いてpH5.4に調整し、最後にグリオキサール144g加え、水にて960ℓに仕上げてBC液B-1を調製した。

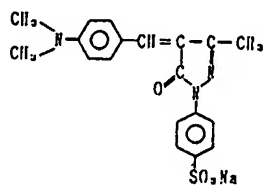
化合物(C-1)



化合物(Z)



化合物(N)

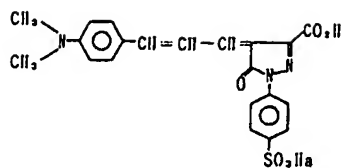


化合物(A)

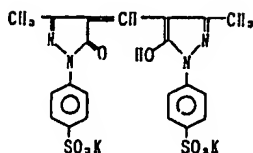


次いでバックング下層を塗布するのに用いるバックング液B-1, B-2 およびB-3 液を下記の様にして調製した。

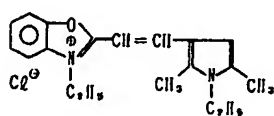
化合物 (C-2)



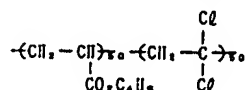
化合物 (C-3)



化合物 (C-4)



一般式ラテックス(20% W/V)液 (H)



前記保護膜塗布液 P-2 と同様であるが、この添加剤の他に例示化合物 (II-18) を 750mg 加えて、保護膜塗布液 P-3 を調製した。

(評価資料の作成)

前記の各塗布液を表-1 に示す組み合わせで特開昭 59-09941 の実施例-1 の下引き層を施したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ 100μ)上の両面に塗布し、評価資料 No.1~No.5 を作成した。下引き層を塗設した支持体の一方の面上にバックング下層をゼラチン乾燥重量が 2g/m<sup>2</sup> になる様に塗布し、同時にその上部にバックング保護膜層をゼラチン乾燥重量が 1g/m<sup>2</sup> となる様に塗布した。次いで支持体の他の 1 面上に乳剤層をゼラチン乾燥重量が 2g/m<sup>2</sup>、塗布銀量が、4.3g/m<sup>2</sup> となる様に塗布し、その上部に乳剤保護膜層をゼラチン乾燥重量が 1g/m<sup>2</sup> となる様に硬膜剤としてホルマリンを加えながら乳剤層と同時に塗布した。

得られた評価資料 No.1~No.9 を用いて以下の方法で評価を行なった。

(ランニング安定性の評価)

(B C 塗布液 B-2 の調製)

B C 塗布液 B-1 と同様であるが、例示化合物 (II-18) を加えずに B C 塗布液 B-2 を調製した。

(B C 塗布液 B-3 の調製)

B C 塗布液 B-1 と同様であるが、例示化合物 (II-18) のかわりに例示化合物 (II-2) を 170g 加えて B C 塗布液 B-3 を調製した。

次いでバックング層の保護膜塗布用として保護膜塗布液 P-2 および P-3 を下記の様にして調製した。

(保護膜塗布液 P-2 の調製)

ゼラチン 50kg を水に膨潤し、加温溶解後、2-スルホネート-コハク酸ビス(2-エチルヘキシル)エステルナトリウム塩を 340g 加え、マッ剤としてポリメチルメタアクリレート(平均粒径約 0.4μ)を 1.7kg、塩化ナトリウムを 3.4kg 加え更にグリオキザールを 1.1kg、ムコクロル酸を 540g 加え、水にて 1000ℓ 仕上げて保護膜塗布液 P-2 を調製した。

(保護膜塗布液 P-3 の調製)

各試料を単独で下記処方による現像液および定着液をセットした小西六写真工業製自動現像機 GR-27 を使用し、下記現像液および定着液を処理されるフィルムの 1m<sup>2</sup> 当り 400ml 補充しながら試料フィルムを 150m<sup>2</sup> 処理した。このランニング処理前後における処理フィルム自身の感度変化とコントラスト変化をランニング安定性として評価した。

尚現像処理条件は次の通りである。

(現像処理条件)

| (工程) | (温度) | (時間)  |
|------|------|-------|
| 現像   | 28℃  | 30秒   |
| 定着   | 28℃  | 約 20秒 |
| 水洗   | 常温   | 約 20秒 |

結果を表-1 に示す。

(現像液処方)

(組成 A)

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 純水(イオン交換水)            | 1500ℓ |
| エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩    | 2g    |
| ジエチレングリコール            | 50g   |
| 亜硫酸カリウム (55% w/v 水溶液) | 1000ℓ |

|   |       |  |        |
|---|-------|--|--------|
| 炭酸カリウム                                      | 50g   | 硼酸   | 6g     |
| ハイドロキノン                                     | 15g   | クエン酸ナトリウム・2水塩                                      | 2g     |
| 5-メチルベンゾトリアゾール                              | 200mg | 酢酸(90% w/v水溶液)                                     | 13.6ml |
| 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール                        | 30mg  | (組成B)  |        |
| 水酸化カリウム 使用液のpHを10.4にする量                     |       | 純水(イオン交換水)   | 17ml   |
| 臭化カリウム                                      | 4.5g  | 硫酸(50% w/v水溶液)                                     | 4.7g   |
| (組成B)                                       |       | 硫酸アルミニウム   |        |
| 純水(イオン交換水)                                  | 3ml   | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算含量が8.1% w/vの水溶液) | 26.5g  |
| ジエチレングリコール                                  | 50g   | 定着液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成                           |        |
| エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩                          | 25mg  | Bの順に溶かし、1ℓに仕上げて用いた。                                |        |
| 酢酸(90%水溶液)                                  | 0.3ml | この定着液のpHは約4.3であった。                                 |        |
| 5-ニトロインダゾール                                 | 110mg |  |        |
| 1-フェニル-3-ピラゾリドン                             | 500mg |  |        |
| 現像液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順に溶かし、1ℓに仕上げて用いた。 |       |  |        |
| (定着液組成)                                     |       |  |        |
| (組成A)                                       |       |  |        |
| チオ硫酸アンモニウム(72.5% w/v水溶液)                    | 240ml |  |        |
| 亜硫酸ナトリウム                                    | 17g   |  |        |
| 酢酸ナトリウム・3水塩                                 | 6.5g  |  |        |

以下余白

表-1

| 評価資料      |     | 例示化合物<br>(Ⅱ-2)又は(Ⅱ-18) |       |        |                               |                               |                               |        |       | 例示化合物(1-2)      |                     |        |
|-----------|-----|------------------------|-------|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|-------|-----------------|---------------------|--------|
|           |     | 塗布液の組み合わせ              |       |        |                               | 塗布量                           |                               |        |       | ランニング<br>前後感度変化 | ランニング前後<br>コントラスト変化 |        |
|           |     | バックイング層                |       | 乳剤サイド層 |                               | バックイング層                       |                               | 乳剤サイド層 |       |                 | ランニング前              | ランニング後 |
|           |     | BC下層                   | BC保護層 | 乳剤層    | 乳剤保護層                         | BC下層                          | BC保護層                         | 乳剤層    | 乳剤層   |                 |                     |        |
| No.1      | B-2 | P 2                    | F 2   | P-1    | ナシ                            | ナシ                            | ナシ                            | ナシ     | +0.01 | 5.4             | 5.3                 |        |
| No.2      | B-1 | P 2                    | F 2   | P-1    | (Ⅱ-18)<br>15mg/m <sup>2</sup> | ナシ                            | ナシ                            | ナシ     | ±0    | 5.5             | 5.3                 |        |
| No.3      | B-2 | P 2                    | P 3   | P-1    | ナシ                            | ナシ                            | ナシ                            | アリ     | +0.10 | 11.5            | 8.5                 |        |
| No.4      | B-2 | P 2                    | F 1   | P-1    | ナシ                            | ナシ                            | (Ⅱ-2)<br>9.4mg/m <sup>2</sup> | アリ     | +0.08 | 11.0            | 8.0                 |        |
| (本発明)No.5 | B-2 | P 2                    | F 3   | P-1    | (Ⅱ-2)<br>9.4mg/m <sup>2</sup> | ナシ                            | ナシ                            | アリ     | +0.02 | 11.5            | 11.0                |        |
| ( ~ )No.6 | B-3 | P 2                    | F 1   | P-1    | (Ⅱ-2)<br>9.4mg/m <sup>2</sup> | ナシ                            | (Ⅱ-2)<br>9.4mg/m <sup>2</sup> | アリ     | +0.01 | 11.0            | 10.5                |        |
| ( ~ )No.7 | B-1 | P 2                    | P 3   | P-1    | (Ⅱ-18)<br>15mg/m <sup>2</sup> | ナシ                            | ナシ                            | アリ     | +0.02 | 11.5            | 11.2                |        |
| ( ~ )No.8 | B-1 | P 2                    | F 1   | P-1    | (Ⅱ-18)<br>15mg/m <sup>2</sup> | ナシ                            | (Ⅱ-2)<br>9.4mg/m <sup>2</sup> | アリ     | ±0    | 11.0            | 11.0                |        |
| ( ~ )No.9 | B-2 | P 3                    | F 1   | P-1    | ナシ                            | (Ⅱ-18)<br>15mg/m <sup>2</sup> | (Ⅱ-2)<br>9.4mg/m <sup>2</sup> | アリ     | +0.01 | 11.0            | 11.0                |        |

表-1において感度の評価は、高圧水銀灯光源を用いて常法に従って階段露光を与えて、現像処理後、画像濃度2.5を得るに必要な光量の逆数の対数値を感度として表わし、感度変化は、ランニング処理前後における感度の差を示す。又、コントラストとは、画像濃度1.0から2.0に変化させるに要する光量の逆数の対数値を示し、大なる程、コントラストが高い。

表-1の結果から解る如く、本発明外のテトラゾリウム化合物を含有した感材はコントラストが高いが自身のランニングによって、感度変化とともにコントラストも劣化している。

本発明の感様を用いることでこの高コントラストと感度が自身のランニングによっても損われないことが解る。更に、本発明の化合物(II-2)、(II-18)はバックグランドに含有される感様でのみこの効果が発現していることが解る。

[発明の効果]

本発明によるハロゲン化銀写真感光材料は、高コントラストを有し、かつ長期間処理液を補充し

ながら処理を継続するいわゆるランニングを行った場合にも感光度、コントラストの変化が極めて少ない、安定した特性を有している。

出願人 小西六写真工業株式会社